

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01J1/304, H01J9/02, C23C16/38, C01B21/064

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01J1/304, H01J9/02, C23C16/38, C01B21/064

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-316402 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 15 November, 1994 (15.11.94), Par. Nos. [0012] to [0022] & US 5286533 A	1-11
A	JP 2002-100281 A (Nikon Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2001-351506 A (Nippon Hoso Kyokai), 21 December, 2001 (21.12.01), Par. No. [0029] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 November, 2004 (30.11.04)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012775

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-1304 A (Yugen Kaisha Heriosu Kokagaku Kenkyusho), 06 January, 1998 (06.01.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2002-352694 A (Kabushiki Kaisha Watanabe Shoko), 06 December, 2002 (06.12.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' H01J 1/304 Int. Cl. ' C01B 21/064
 H01J 9/02
 C23C 16/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' H01J 1/304 Int. Cl. ' C01B 21/064
 H01J 9/02
 C23C 16/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-316402 A (科学技術庁無機材質研究所長) 1994. 11. 15, 段落【0012】～【0022】 &US 5286533 A	1-11
A	J P 2002-100281 A (株式会社ニコン) 2002. 04. 05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 2001-351506 A (日本放送協会) 2001. 12. 21, 段落【0029】 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 11. 2004

国際調査報告の発送日

21.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

古屋野 浩志

2 G

9419

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-1304 A (有限会社ヘリオス光科学研究所) 1998. 01. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-352694 A (株式会社渡邊商行) 2002. 12. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11

明 細 書

電界電子放出特性を利用する自己造形的表面形状を有する sp^3 結合性窒化ホウ素薄膜とその製造方法及びその用途

技術分野

本発明は、一般式 BN で示され、 sp^3 結合を有する窒化ホウ素によって形成され、電界電子放出特性に優れた表面形状を有している窒化ホウ素膜体とその製造方法及びその用途に関する。

さらに詳しくは、本発明は、電界放出電子源を用いたランプ型光源デバイス、フィールドエミッション型ディスプレイ等の分野に応用される目的・用途をもつ、破格の電界電子放出特性（電流密度が従来比 1000 倍以上）を有する前記特有な構成をしてなる新規薄膜材料とその製造方法及びその用途に関する。

背景技術

近年、電子放出材料に係る技術分野においては、各種電子放出材料が提案されている。高い耐電圧強度、大きな電流密度を有するものが求められている。そのような条件を満たす材料の一つに近年注目されている、カーボンナノチューブが挙げられるが、この材料を用いて電子放出材料を設計するにおいては、さらに電子放出性を高め、電流密度を向上する工夫が必要である。

そのため、ナノチューブをパターン化して薄膜成長させたり、プリント転写技術を利用して、電子放出性に適った形状にエッチングしたりするなどの加工を施したりすることがなされている。

しかしながら、このような手間のかかる困難な加工を施しても、その結果得られる性能は、電流密度がせいぜい mA/cm^2 オーダーにとどまっているにすぎないものであった。そこには使用電界強度には限界があり、これを超えたところでは、材料の劣化、剥落が生じ、高電圧、長時間にわたる使用には耐えられないものであった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような現状に鑑み、また今後この種電界電子放出技術が今後、ますます盛んになることからこれに応えようというものである。すなわち、本発明の目的は、高い耐電界強度を有し、長時間使用して電子を大きな電流密度で安定して放出することができ、しかも材料の劣化、損傷のない安定した高い電界電子放出を可能とする新規な材料を提供することにある。

課題を解決するため手段

そのため、本発明者らにおいては、耐熱、耐摩耗性材料として使用され、また最近では新規創生材料として注目を浴びている窒化ホウ素について着目し、この材料に基づいて電子放出材料を設計すべく鋭意研究した結果、特定の条件下で製作した窒化ホウ素の中には、これを膜状に生成した場合、電界電子放出特性に優れた表面形状を呈してなるものが生成し、強い耐電界強度を有することを見いだした。

すなわち、窒化ホウ素を気相からの反応によって基板上に生成堆積する場合、基板近傍にエネルギーの高い紫外光を照射すると基板上に窒化ホウ素が膜状に形成され、且つ膜表面上には、先端が尖った状態を呈した形状の窒化ホウ素が適宜間隔を置いて光方向に自己組織的に生成、成長すること、そしてその得られてなる膜は、これに電界をかけると容易に電子を放出し、しかもこれまでのこの種材料から考えると、破格といってもいい大電流密度を保ちながら、材料の劣化、損傷、脱落のない極めて安定した状態、性能を維持し得る、極めて優れた電子放出材料であることを確認、知見したものである。

本発明は、この知見に基づいてなされたものであり、以下（１）～（１１）に記載の技術的構成を講じることにより、これまでにない新規な物理的表面状態を有し、これにより電子放出性能に優れてなる性質・用途をもった窒化ホウ素膜とそのための製造方法を提供し、また、その特有な性質を利用した新たな用途開発に成功したものである。

すなわち、その講じてなる技術的構成は、以下（１）～（１１）に記載した要件事項に基づいてなるものである。

（１） 電界電子放出特性に優れた表面形状が気相反応によって自己造形的に形成されてなる、電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。

（２） 該電界電子放出特性に優れた表面形状が、先端の尖った状態を呈した形状である、前記（１）項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。

（３） 該先端の尖った状態を呈した形状が、電界電子放出特性に適した間隔、密度で分布している、前記（１）又は（２）項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。

（４） 該電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体が 5 H 型または 6 H 型等の多形窒化ホウ素を含んでいる、前記（１）乃至（３）の何れか 1

項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。

(5) 該電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体が紫外光によって励起される気相からの反応によって基板上に生成して得られる、前記(1)乃至(4)の何れか1項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。

(6) 反応装置中に、 $0.001 \sim 760 \text{ Torr}$ の圧力に調整してホウ素源及び窒素源を含む反応ガスを導入し、反応空間内の基板温度を室温 $\sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲に調整し、プラズマを発生し、あるいは発生せずして、基板上に紫外光を照射し、気相からの反応によって基板上に、電界電子放出特性に優れた表面形状が自己造形的に形成されてなる、電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体を生成したことを特徴とする、電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。

(7) 該反応ガスが希ガス、または水素ガス単独あるいはそれらの混合物よりなる希釈ガスによって希釈され、その割合が、希釈ガス100に対して反応ガスが $0.0001 \sim 100$ 体積%である、前記(6)に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。

(8) 該反応ガスが、ジボランをホウ素源、アンモニアを窒素源として調製されている、前記(6)又は(7)項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。

(9) 該紫外光がパルスレーザーであることを特徴とする前記(6)に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。

(10) 該電界電子放出特性に優れた表面性状を有してなる sp^3 結合性窒化ホウ素膜体が5H型または6H型等多形窒化ホウ素を主として含んでいることを特徴とする、前記(6)乃至(9)の何れか1項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。

(11) 電子放出材料として使用されることを特徴とする前記(1)乃至(4)の何れか1項に記載の電界電子放出特性に優れた表面形状を有してなる sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。

発明の効果

本発明によって提供された先端の尖った形状を有する電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体は、

- (1) 電界電子放出閾値が低い、
- (2) 電流密度が高い、
- (3) 電界電子放出寿命が長い、

等の特徴を有し、電界電子放出材料としては、従来水準を上まわっている。その中でも特に(2)及び(3)において際だって優れた特性(従来の1000倍以上の電流密度とBNに特有の極めて優れた構造的強度・耐久性)を有するため、ランプ型光源デバイス、フィールドエミッション型ディスプレイ等に画期的な技術的ブレークスルーをもたらすことが予測され、その意義は極めて大きい。

図面の簡単な説明

- 図1； 本発明の反応装置の概略図と概要を示す図。
- 図2； 実施例1で作製した薄膜における電界電子放出に適した表面形状の自己造形的形成を確認した走査型電子顕微鏡像を示す図。
- 図3； 実施例1で作製した薄膜をさらに高倍率に撮影した走査型電子顕微鏡像を示す図。
- 図4； 実施例1で作製した薄膜における電界電子放出特性を示す図。
- 図5； 実施例1で作製した薄膜における電界電子放出電流の時間的安定性を示す図。
- 図6； 比較例で作製された紫外光照射のなされない薄膜の電界電子放出特性を示す図。
- 図7； 比較例で作製された紫外光照射のなされない薄膜の電界電子放出実験で材料破壊が生じたこと示す走査型電子顕微鏡像。
- 図8； 実施例2で作製した薄膜における電界電子放出に適した表面形状の自己造形的形成を確認した走査型電子顕微鏡像。
- 図9； 実施例2で作製した薄膜における電界電子放出特性を示す図。

付合の説明；

- 1. 反応容器(反応炉)
- 2. ガス導入口
- 3. ガス流出口
- 4. 窒化ホウ素析出基板
- 5. 光学窓
- 6. エキシマ紫外レーザー装置
- 7. プラズマトーチ

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図面あるいは実施例に基づいて詳しく説明する。図1は、本発明の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体を得る気相反応を実施するのに使用される反応装置を示す。図1において、反応装

置 1 は、反応ガス及びその希釈ガスを導入するためのガス導入口 2 と、導入された反応ガス等を容器外へ排気するためのガス流出口 3 とを備え、真空ポンプに接続され、大気圧以下に減圧維持されている。容器内のガスの流路には窒化ホウ素析出基板 4 が設定され、その基板に面した反応容器の壁体の一部には光学窓 5 が取り付けられ、この窓を介して基板に紫外光が照射されるよう、エキシマ紫外光レーザー装置 6 が設定されている。

反応装置に導入された反応ガスは、基板表面において照射される紫外光によって励起され、反応ガス中の窒素源とホウ素源とが気相反応し、基板上に、一般式； BN で示され、5 H 型または 6 H 型多形構造を有してなる sp^3 結合型窒化ホウ素が生成し、析出し、膜状に成長する。

その場合の反応装置内の圧力は、 $0.001 \sim 760 \text{ Torr}$ の広い範囲において実施可能であり、また、反応空間に設置された基板の温度は、室温 $\sim 1300^\circ\text{C}$ の広い範囲で実施可能であることが実験の結果明らかとなったが、目的とする反応生成物を高純度で得るためには、圧力は低く、高温で実施した方が好ましい。

なお、基板表面ないしその近傍空間領域に対して紫外光を照射して励起する際、プラズマを併せて照射する態様も一つの実施の態様である。図 1 において、プラズマトーチ 7 は、この態様を示すものであり、反応ガス及びプラズマが基板に向けて照射されるよう、反応ガス導入口と、プラズマトーチとが基板に向けて一体に設定されている。

この発明の窒化ホウ素薄膜は、上記反応装置を用いて実施されるが、以下さらに図面及び具体的な実施例に基づいて説明する。ただし、これらの実施例は、あくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示するものであって、これによって本発明は限定されるものではない。

すなわち、本発明のねらいとするところは電界電子放出特性に優れた表面形状が気相反応によって自己造形的に形成されてなる、電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体とその製造方法を提供し、また、電子放出材料としての用途発明を提供するものであり、その目的が達成する条件は一義的に規定することはできず、適宜変更することができる。本発明は、この態様を含むものである。

実施例 1 ；

アルゴン流量 2 SLM 、水素流量 50 sccm の混合希釈ガス流中にジボラン流量 10 sccm 及び、アンモニア流量 20 sccm を導入し、同時にポンプに

より排気することで圧力 30 Torr に保った雰囲気中にて、加熱により 800℃に保持したシリコン基板上に、エキシマレーザー紫外光を照射した（図1参照）。60分の合成時間により、目的とする薄膜を得た。薄膜生成物をX線回折法により同定した結果、この試料の結晶系は六方晶であり、 sp^3 結合による5H型多形構造であることがわかった。格子定数は、 $a = 2.52 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.5 \text{ \AA}$ であった。

走査型電子顕微鏡による観察した結果を図2及び図3に示す。これらの図による観察結果、本発明で得られた薄膜には、電界集中が生じやすい先端の尖った円錐状の突起構造物（数ミクロンから数十ミクロンメートルの長さ）に覆われた特異な表面形状が自己造形的に形成されていることが明らかにされた。なお、図3は、図2をさらに拡大したSEM像である。

この薄膜の電界電子放出特性を調べるため、径1mmの円柱状の金属電極を表面から30マイクロメートル離して真空中で薄膜－電極間に電圧を印可し、電子放出量を測定した。

その結果、図4に示す特性を有していることが明らかにされた。すなわち、この図によると、本発明の窒化ホウ素薄膜は、電界強度15－20 ($V/\mu m$)において、電流密度の増大が見られ、20 ($V/\mu m$)において、測定用高圧電源の限界電流値 ($1.3 A/cm^2$ 相当) にて飽和していることが明らかにされた。

次に、この時の電流値の時間的変化を測定した結果を図5に示す。約900 sec (15分)の間、電流値に多少の揺動が認められたが、ほぼ平均的な電流値が維持され、材料劣化による電流値の減少は見られず、安定な材料であることが確認された。

比較例1；

比較のため、紫外光の照射以外は実施例1の条件と同様の条件で同時に作製した薄膜で、紫外光の照射されなかった部分の電界電子放出特性を調べた。その結果は図6に結果を示す。電子放出開始の閾値電界強度が42 ($V/\mu m$)となり、紫外光照射された場合の同閾値電界強度 (15 $V/\mu m$) に比べて、大幅に高くなっていることが明らかにされた。

また、この比較例試験後の薄膜試料には、図7の走査型顕微鏡が示すように、電界電子放出による薄膜の損傷・剥離が見られた。一方、紫外光照射下で成長した突起状表面形状を示す部分には、電界電子放出実験の後、このような損傷は見いだされなかった。

実施例 2 ;

実施例 1 で使用した同じ反応装置を使用し、この装置に、アルゴン流量 2 S L M、水素流量 5 0 s c c m の混合希釈ガス流中にジボラン流量 1 0 s c c m 及び、アンモニア流量 2 0 s c c m を導入し、同時にポンプにより排気することで容器内の圧力を 3 0 T o r r に保ち、この雰囲気圧力下で、出力 8 0 0 w、周波数 1 3 . 5 6 M H z の R F プラズマを発生し、9 0 0 ° C に加熱したシリコン基板上に、エキシマレーザー紫外光を 6 0 分間照射して窒化ホウ素を合成した（図 1 参照）。

その結果、薄膜生成物を得た。この生成物を実施例 1 同様の方法で同定した結果、その生成物は六方晶系に属する結晶であること、 sp^3 結合による 5 H 型多形構造を有していることが明らかにされた。格子定数は、 $a = 2.5 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.4 \text{ \AA}$ であった。

走査型電子顕微鏡像によって観察した結果を図 8 に示すとおりであった。この図から、生成された薄膜には、電界集中の生じやすい先端の尖った円錐状の突起構造物（数ミクロンから数十ミクロンメートルの長さ）が生成し、基板表面は、この突起物によって覆われていることが明らかにされた。すなわち、この実施例によって、特異な表面形状が自己造形的に形成されたことが明らかにされた。

この薄膜の電界電子放出特性を調べるため、径 1 m m の円柱状の金属電極を表面から 4 0 マイクロメートル離して真空中で薄膜－電極間に電圧を印可し、電子放出量を測定した。その結果は、図 9 に示すデータが得られた。すなわち、電界強度 1 8 – 2 2 ($V/\mu m$) において、電流密度の増大が見られ、2 2 ($V/\mu m$) において、測定用高圧電源の限界電流値 ($1.3 A/cm^2$ 相当) にて飽和していることが明らかとなった。これによって、実施例 1 同様、安定な材料が得られたことが確認された。

以上の結果、本発明による特有な条件による気相からの反応によって、電界電子放出特性に優れた表面形状を有して窒化ホウ素薄膜が自己造形的に形成されることが明らかにされた。その条件としては、紫外光の照射が必要であることが明らかにされた。このことは、前述する実施例と比較例とを比較すると彼我の違いは明らかであるが、この条件の違いにより生成物とその特性にどうしてこのような違いが生ずるのか、現段階ではその理由は定かではない。

しかしながら、反応メカニズムを次のように考えることによって、説明をすることができると思料される。

一般に、自己組織化による表面形態の形成は、イリヤ・プロゴジン（ノーベル賞受賞者）等による指摘によれば、「チューリング構造」として把握され、前駆

体物質の表面拡散と表面化学反応とが競合するある種の条件において出現する。本発明の場合、紫外光照射がその両者の光化学的促進に関わり、初期核の規則的な分布に影響していると考えられる。

紫外光照射により表面での成長反応が促進されるが、これは光強度に反応速度が比例することを意味する。初期核が半球形であると仮定すると、頂点付近では光強度が大きく作用し、これによって成長が促進されるのに対して、周縁部分では光強度が弱まり成長が遅れる。これが先端の尖った表面形成物の形成要因の一つであると考えられる。

何れにしても本発明においては、紫外光照射が極めて重要な働きをなしており、これが重要なポイントであることは否定できない。

以上述べたとおり、本発明は、電界電子放出特性に優れた表面形状、すなわち、先端の尖った状態を呈した形状が自己造形的に形成されてなる特異な構成を有してなる sp^3 結合性窒化ホウ素膜体を提供するものであって、これによって、電界電子放出閾値が低く、電流密度の高い、また、電子放出寿命の長い極めて良好な電界電子放出材料としての優れた特徴を完全に備えている理想的新規材料を、特段の加工手段、加工プロセスによることなく提供することが可能となったもので、その意義は極めて大きい。

産業上の利用可能性

本発明によって提供された電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体は、上述の通り格別の意義を有するものであり、その利用範囲、応用範囲は以下に列記するように極めて多様で広く、今後大いに各種技術分野に利用され、産業の発展に寄与することが期待される。

すなわち、本発明によって提供された薄膜体は、従来の電界電子放出材料に比し1000倍以上の電流密度で電子線を放出することにより超高輝度かつ高効率な照明システムの構築、微少電子放出面積で十分な電流値が得られることを利用した超高精細ディスプレイ等の実現（携帯電話、ウェアラブルコンピューターなどへの応用）、成長時における紫外光照射面のみが電子放出特性に優れることを利用した、特有な電子放出パターンの形成、あるいは、超高輝度ナノ電子源としての利用、さらにまた、超小型電子ビーム源、等等への道を開き、その結果、照明、ディスプレイをはじめ現代の日常生活の隅々に行き渡っている各種電気機器・デバイスの革新につながることが考えられ、そのため、その利用可能性は極めて広く、総じて人間生活のあらゆる範囲に関係し、その技術的、経済的効果はグローバルかつ膨大である。

さらに述べると、本発明は、光照射下の薄膜の自己組織的成長現象において特有な形状のものが自然に発現すると言う特有な現象を見だし、かつこの現象を利用したもので、成長薄膜自体が未加工 (as grown) のままでも、電界電子放出特性の著しい促進効果のある表面形態を持つものであり、しかも、薄膜材料自体の物理的特性により、大電流密度を保ちながら、材料の放電による損傷がほとんど無く、上記目的に応用される場合の機能の寿命が半永久的であることを考慮すると、これを電界電子放出に適った形状やパターンにする工程を要していたこれまでの水準と比較するとその意義は、単にプロセスの違いだけでは済まされない、本質的に大きな違いによる意義が認められる。

すなわち、本発明によって表面形状の自己造形効果と材料自体の卓越した物理的特性の相乗効果により、電界電子放出の電流密度が、定常的に従来の1000倍以上の A/cm^2 オーダーであり、かつ耐久性に優れた薄膜と、その製造方法及びその用途を提供したことは、現状の技術水準に対してその壁を一気に越える画期的とも言える新規材料を提供するものである。

請 求 の 範 囲

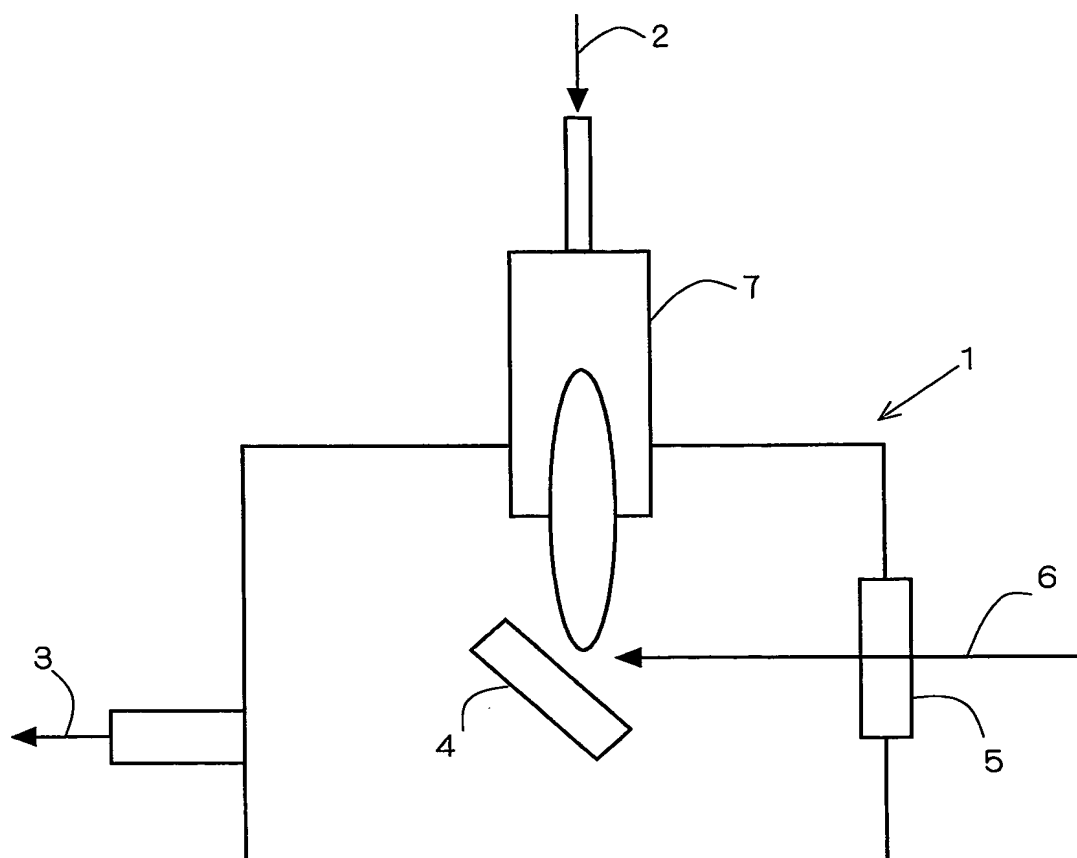
1. 電界電子放出特性に優れた表面形状が気相からの反応によって自己造形的に形成されてなる、電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。
2. 該電界電子放出特性に優れた表面形状が、先端の尖った状態を呈した形状である、請求項 1 記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。
3. 該先端の尖った状態を呈した形状が、電界電子放出特性に適した間隔、密度で分布している、請求項 1 又は 2 記載の電界電子放出性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。
4. 該電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体が 5 H 型または 6 H 型等の多形窒化ホウ素を主として含んでいることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。
5. 該電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体が紫外光によって励起される気相からの反応によって基板上に生成して得られる、請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。
6. 反応容器中に、 $0.001 \sim 760 \text{ Torr}$ の圧力に調整してホウ素源及び窒素源を含む反応ガスを導入し、反応空間内の基板温度を室温 $\sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲に調整し、プラズマを発生し、あるいは発生せずして、基板上に紫外光を照射し、気相からの反応によって基板上に、電界電子放出特性に優れた表面形状が自己造形的に形成されてなる、電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体を生成したことを特徴とする、電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。
7. 該反応ガスが希ガス、または水素ガス単独あるいはそれらの混合物よりなる希釈ガスによって希釈され、その割合が、希釈ガス 100 に対して反応ガスが $0.0001 \sim 100$ 体積％である、請求項 6 記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。
8. 該反応ガスが、ジボランをホウ素源、アンモニアを窒素源として調製されている、請求項 6 または 7 記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。
9. 該紫外光がパルスレーザーであることを特徴とする請求項 6 記載の電界電

子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。

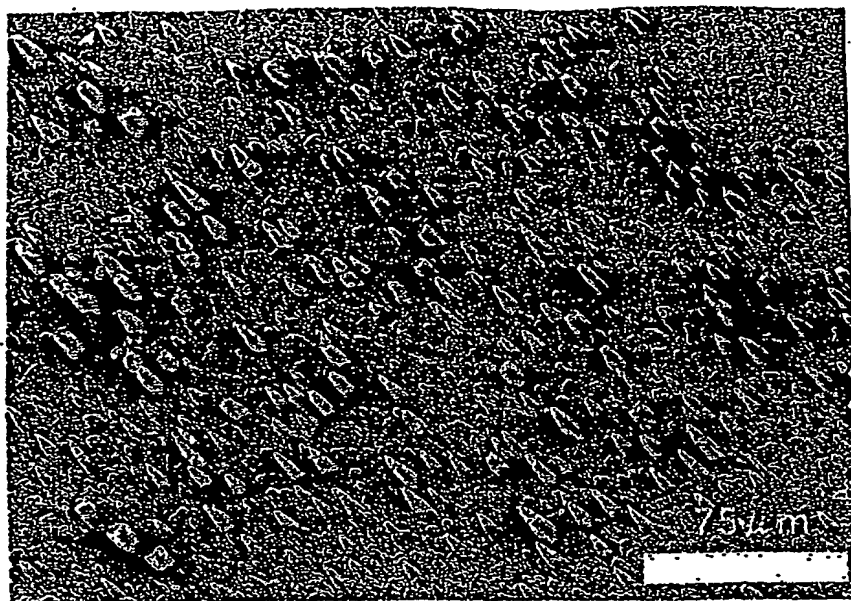
10. 該電界電子放出特性に優れた表面性状を有してなる sp^3 結合性窒化ホウ素膜体が 5H 型または 6H 型等多形窒化ホウ素を主として含んでいることを特徴とする、請求項 6 乃至 9 記載の何れか 1 項に記載の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素膜体の製造方法。

11. 電子放出材料として使用されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の電界電子放出特性に優れた表面形状を有してなる sp^3 結合性窒化ホウ素膜体。

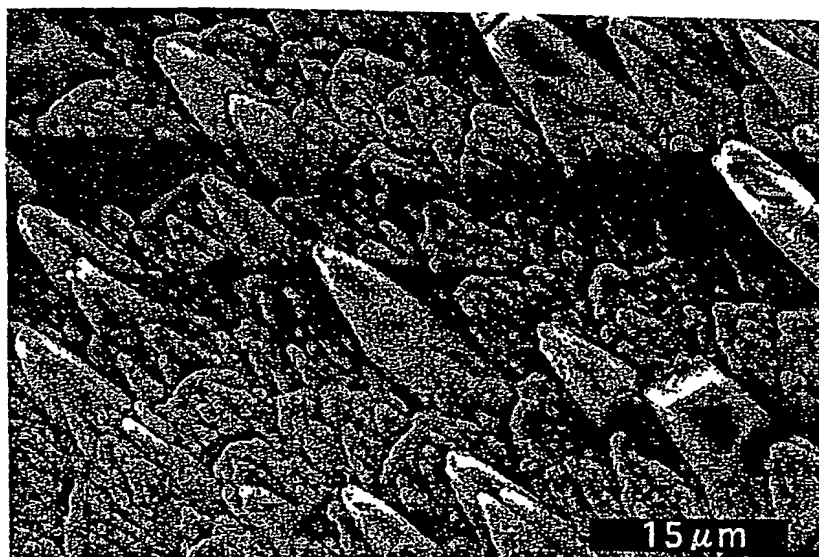
F i g . 1



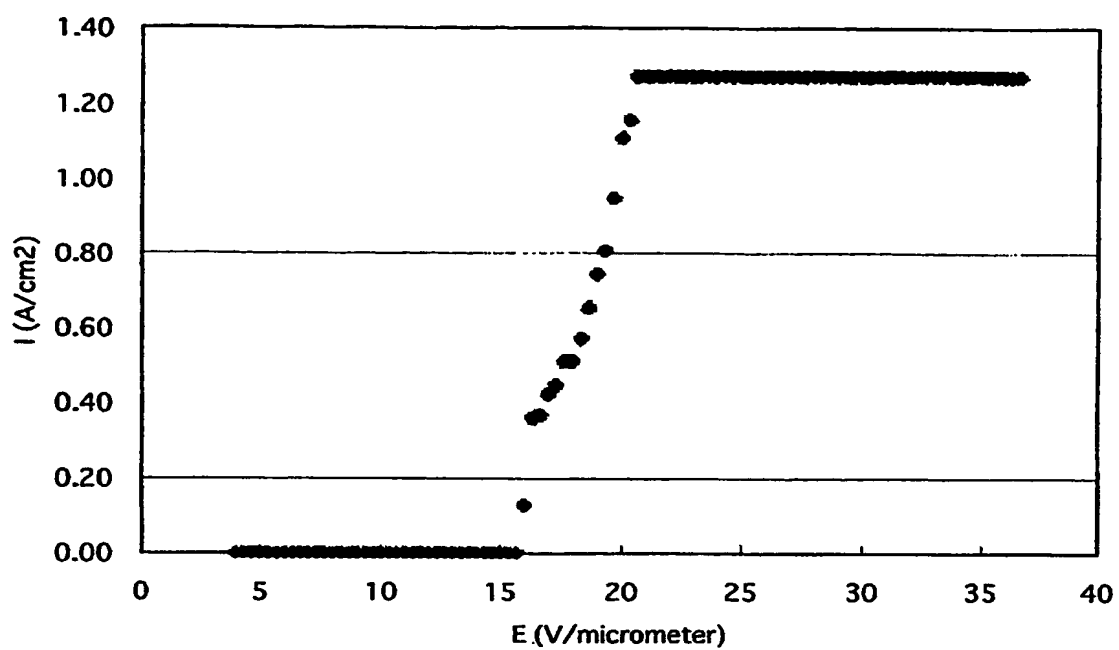
F i g . 2



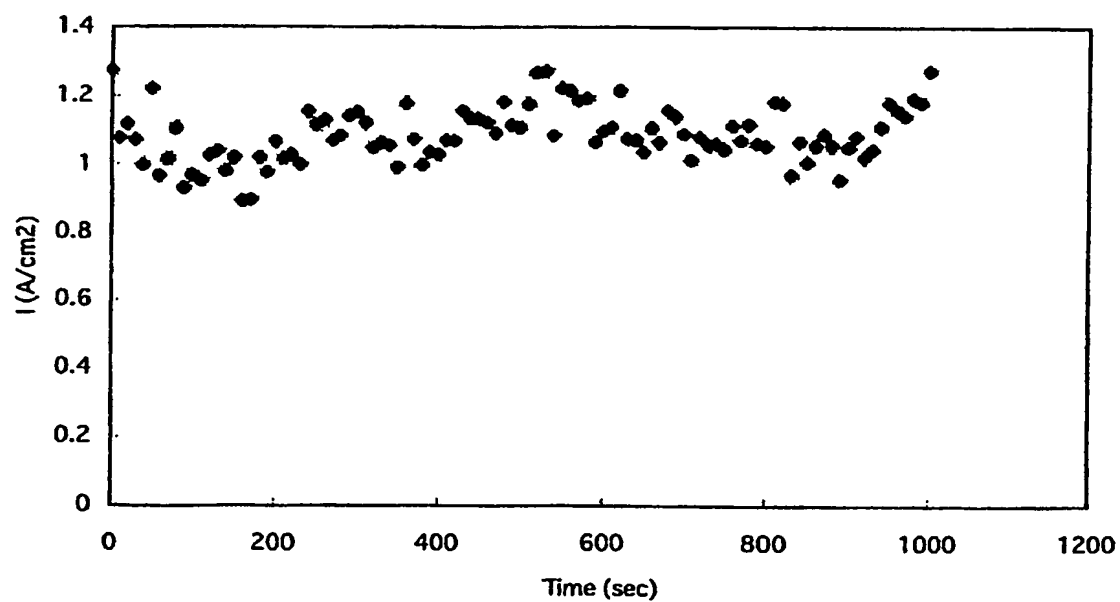
F i g . 3



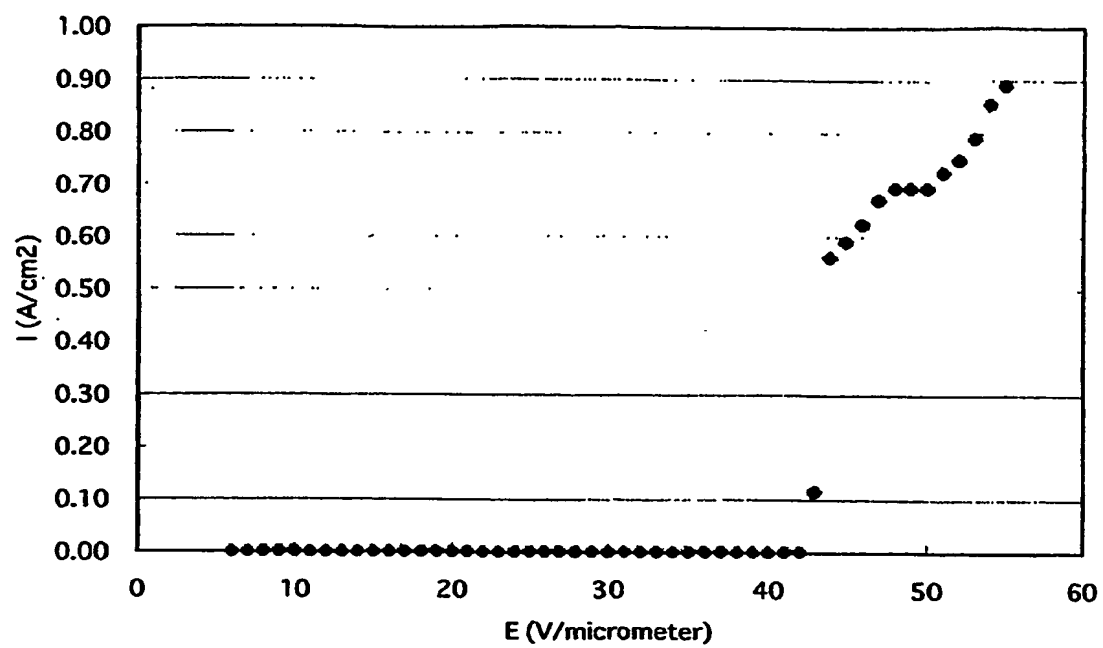
F i g . 4



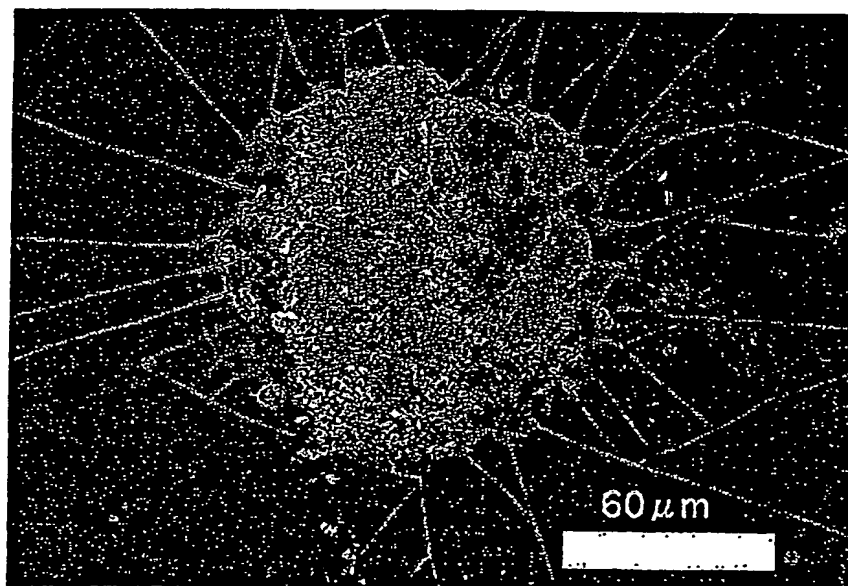
F i g . 5



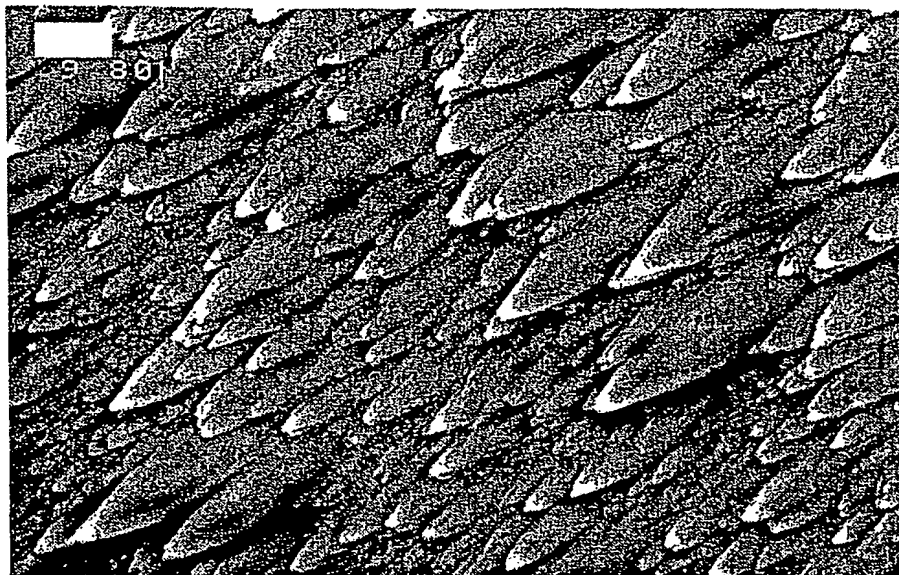
F i g . 6



F i g . 7



F i g . 8



F i g . 9

